



21 Aktenzeichen: 199 45 943.6
22 Anmeldetag: 24. 9. 1999
43 Offenlegungstag: 12. 4. 2001

71 Anmelder:
Vacuumschmelze GmbH, 63450 Hanau, DE

74 Vertreter:
Patentanwälte Westphal, Mussnug & Partner,
78048 Villingen-Schwenningen

72 Erfinder:
Fernengel, Wilhelm, Dr., 63801 Kleinostheim, DE

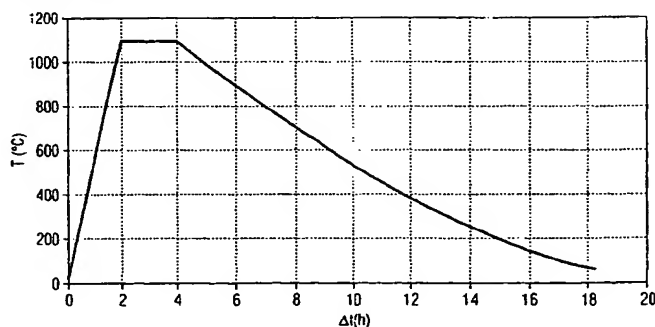
56 Entgegenhaltungen:
DE 44 02 783 A1
DE 37 29 361 A1
US 58 58 123
EP 08 01 402 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Borarme Nd-Fe-B-Legierung und Verfahren zu deren Herstellung

57 Ein Dauermagnet auf der Basis wenigstens einer Seltenen Erde (SE), wenigstens eines Übergangsmetalls und Bor, für dessen Gewichtsanteile an SE, B, O, C, N, S und P die Beziehung $(100 \text{ Gew.-%} - [\text{SE}] - [\text{B}] - [\text{O}] - [\text{C}] - [\text{N}] - [\text{S}] - [\text{P}]) / [\text{B}] > 72,3$ gilt, kann ohne Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften mit einer Kühlrate $< 15 \text{ K/min}$ gekühlt werden.



Die Erfindung betrifft eine Legierung auf der Basis wenigstens einer Seltenen Erde einschließlich Yttrium, wenigstens eines Übergangsmetalls und Bor sowie ein Verfahren zur Herstellung der Legierung.

Eine derartige Legierung ist aus der EP-A-124 655 bekannt. Derartige Legierungen weisen als Hauptphase die tetragonale Phase $SE_2TM_{14}B$ auf, wobei SE ein Selten-Erd-Element einschließlich Yttrium ist und TM hauptsächlich eine Kombination der Elemente Fe, Co und Ni ist, aber auch andere Metalle wie beispielsweise Al, Cu, Ga, Sn, Ag, Bi und Nb mit einschließt. Diese Legierung eignet sich zur Herstellung von Dauermagneten mit sehr hoher Energiedichte. Insbesondere die Nd-Fe-B-Dauermagnete sind weit verbreitet.

Die Herstellung der SE-TM-B-Dauermagnete erfolgt auf pulvermetallurgischem Weg. Dazu wird wenigstens eine einzelne Legierung erschmolzen und anschließend zerkleinert. Aus dem durch das Zerkleinern gewonnenen Pulver werden Rohlinge gepreßt, die anschließend gesintert werden. Um Dauermagnete mit guten magnetischen Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, während der Wärmebehandlung mindestens einmal das Sintergut rasch abzukühlen. Die Herstellung großer Mengen an Dauermagneten erfordert daher den Einsatz von komplexen Sinteröfen, die über zusätzliche, ausreichend dimensionierte Kühlvorrichtungen oder über getrennte Kühlkammern verfügen müssen. Da bei der Zwangskühlung eine ausreichende Zirkulation des Gases im Ofen gewährleistet sein muß, kann das vorhandene Ofenvolumen oftmals nicht vollständig für die Aufnahme von Dauermagneten ausgenutzt werden.

Ein weiterer Nachteil ist die Rißanfälligkeit von SE-TM-B-Dauermagneten gegenüber raschen Temperaturänderungen, wie sie bei Zwangskühlung auftreten. Folglich können größere Dauermagnete mit einem kleinen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen oder Dauermagnete mit großem Querschnitt nicht mehr mit der notwendigen Fertigungssicherheit rißfrei hergestellt werden.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Legierung zu schaffen, aus der sich Dauermagnete auf der Basis von Seltenen Erden, Übergangsmetallen und Bor ohne rasche Abkühlung herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Legierung mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen und durch ein Herstellungsverfahren mit den in Anspruch 7 angegebenen Merkmalen gelöst.

Die borarmen Dauermagnete gemäß der Erfindung lassen sich ohne eine wesentliche Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften langsam abkühlen. Durch den Wegfall der Zwangskühlung ist es erstmals auch möglich, beliebig große Dauermagnete in jeder denkbaren geometrischen Form herzustellen. Die Dauermagnete müssen so langsam abgekühlt werden, daß die mechanischen Spannungen nicht zur Entstehung von Rissen im Dauermagneten führen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Nachfolgend wird die Erfindung im einzelnen anhand der beigelegten Zeichnung erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Ablaufdiagramm eines Herstellungsverfahrens von Seltenen-Erd-haltigen Dauermagneten;

Fig. 2 ein Beispiel für den Temperaturverlauf bei einer Wärmebehandlung nach dem Stand der Technik;

Fig. 3 ein möglicher Temperaturverlauf bei einer Wärmebehandlung gemäß der Erfindung;

Fig. 4 eine gemessene Entmagnetisierungskurve eines borarmen Nd-Fe-B-Dauermagneten, der bei seiner Herstellung rasch abgekühlt worden ist; und

Fig. 5 eine gemessene Entmagnetisierungskurve eines borarmen Nd-Fe-B-Dauermagneten, der bei seiner Herstellung langsam abgekühlt worden ist.

Fig. 1 stellt ein Ablaufdiagramm des Herstellungsverfahrens von Dauermagneten auf der Basis von Seltenen Erden, Übergangsmetallen und Bor dar. In einem Schmelzvorgang 1 werden eine oder mehrere Legierungen erschmolzen. Durch Pulverisieren 2 werden die aus der Schmelze gewonnenen Schmelzblöcke zu Pulver zerkleinert. Durch Pressen in einem äußeren Magnetfeld werden anschließend aus dem Pulver Preßkörper erzeugt, die anschließend einem Sinter- und Tempervorgang 4 unterzogen werden. Während dieser Wärmebehandlung ändern sich die Außenabmessungen der Preßkörper und es entstehen Rohlinge, die beispielsweise durch Schleifen 5 auf Maß gebracht werden. In einem Beschichtungsvorgang 6 werden die Rohlinge anschließend mit einer Korrosionsschutzschicht versehen und daraufhin magnetisiert. Nach dem Magnetisieren 7 liegen die fertigen Dauermagnete vor.

Fig. 2 ist ein Diagramm, das den Temperaturverlauf bei einer Wärmebehandlung nach dem Stand der Technik zeigt. Um die Preßkörper zu sintern, werden diese zunächst auf eine Sintertemperatur im Bereich von 1100°C aufgeheizt und dort für ein bis fünf Stunden gesintert. Die dabei entstehenden Rohkörper werden anschließend mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 30 bis 50 K/min auf eine Temperatur unterhalb 300°C abgekühlt, dann erneut auf eine Anlaßtemperatur oberhalb von 600°C gebracht und dort etwa ein bis drei Stunden belassen. Von dieser Anlaßtemperatur wird der Rohkörper schließlich ebenfalls mit einer Kühlgeschwindigkeit zwischen 30 und 50 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Durchführung der raschen Abkühlung bedingt den Einsatz von komplexen Sinteröfen, die über ausreichend dimensionierte Kühlvorrichtungen oder separate Kühlkammern verfügen. Da bei einer Zwangskühlung darüberhinaus das Gas im Sinterofen zirkulieren muß, kann bei der Anwendung einer Zwangskühlung das vorhandene Ofenvolumen oftmals nicht vollständig zum Lagern der Rohkörper ausgenutzt werden. Ein weiterer Nachteil ist die Rißanfälligkeit der Rohkörper gegenüber raschen Temperaturwechselschritten. Dies führt dazu, daß größere Dauermagnete mit einem ungünstigen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und Magnetblöcke mit Querschnitten von mehr als einigen cm^2 nicht mehr mit der notwendigen Fertigungssicherheit rißfrei hergestellt werden können.

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung zweier borarmer Legierungen angegeben, die ohne eine Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften langsam gekühlt werden können. Insbesondere kommt es dabei darauf an, daß das Verhältnis des Gewichtsanteils von Übergangsmetallen [TM] zum Gewichtsanteil von Bor [B] oberhalb von 72,3 liegt. Dieses Verhältnis darf jedoch nicht allzu große Werte annehmen, denn mit stärker werdenden Bor-Gehalt ergeben sich zunehmend schlechtere Werte für die Remanenz. Für technisch sinnvolle Anwendungen ergibt sich eine Obergrenze von 120, bei der die Remanenz B_r etwa auf die Hälfte eines erreichbaren Maximalwertes gesunken ist. Gute Werte für die Rema-

nenz B_r ergeben sich bis zu einem Verhältnis von 85. Derartige Legierungen können auch mit einer Kühlgeschwindigkeit von weniger als 15 K/min abgekühlt werden, ohne daß sich die magnetischen Eigenschaften, insbesondere die Koerzitivfeldstärke, wesentlich verschlechtern. Es ist sogar umgekehrt so, daß sich wesentlich höhere Werte für die Koerzitivfeldstärke H_{cj} ergeben, wenn die Rohkörper langsam gekühlt werden.

In Fig. 4 und 5 sind gemessene Entmagnetisierungskurven für die Legierung A1 bei einer Temperatur von 150°C dargestellt. Die Entmagnetisierungskurven bei dieser Temperatur sind deshalb von Bedeutung, weil für den Einsatz in Motoren geeignete Dauermagnete auch noch bei einer derartigen Betriebstemperatur funktionstüchtig sein müssen. Aus den Fig. 4 und 5 kann abgelesen werden, daß sich bei langsamer Abkühlung eine Koerzitivfeldstärke H_{cj} von 13,8 kOe ergibt, während eine rasche Abkühlung zu einer Koerzitivfeldstärke H_{cj} von 11,2 kOe führt.

In Tabelle 2 stellen die Legierungen A3 und A4 jeweils Ausführungsbeispiele der Erfindung dar. Die Legierung B1 dagegen ist eine Legierung nach dem Stand der Technik. Von den in Tabelle 2 zusammengestellten Legierungszusammensetzungen wurden Dauermagnete mit einer Masse von 10 kg und Abmessung von etwa 500 × 50 × 50 mm³ hergestellt. Bei langsamer Kühlung der Legierung B1 traten keine Risse auf. Dafür ergibt sich bei 150°C jedoch nur eine niedrige Koerzitivfeldstärke H_{cj} von 10 kOe. Die Legierung A3 erreicht dagegen selbst bei langsamer Abkühlung eine Koerzitivfeldstärke H_{cj} von 15 kOe, ohne daß Risse auftraten. Bei schneller Kühlung wies die Legierung A4 dagegen deutlich sichtbare Risse auf.

Bei der Herstellung borarmer Dauermagnete kann somit auf eine Zwangskühlung verzichtet werden. Um eine Abkühlung mit einer Kühlrate < 15 K/min zu erzielen, genügt es im allgemeinen, die Heizung herkömmlicher Sinteröfen einfach auszuschalten und den Sinterofen sich selbst zu überlassen. Zusätzliche Kühlvorrichtungen oder separate Kühlkammern sind daher nicht erforderlich. Da die im Sinterofen gespeicherte Wärme auch nicht auf definierte Art und Weise abgeführt werden muß, kann das Ofenvolumen nahezu vollständig für die Lagerung der Rohkörper ausgenutzt werden.

Da ferner die Dauermagnete aus borarmen Legierungen beliebig langsam gekühlt werden können, ist es möglich, Magnete mit nahezu beliebigen geometrischen Formen ohne die Gefahr der Rißbildung herzustellen. Die langsame Abkühlung führt bei borarmen Selten-Erd-Legierungen im Gegenteil dazu, daß sich bessere Werte für die Koerzitivfeldstärke H_{cj} bei 150°C ergeben. Im Vergleich zum Stand der Technik führt dies zu einer verbesserten magnetischen Gegenfeldstabilität oder zu einer Erhöhung der maximal zulässigen Einsatztemperatur.

Es sei angemerkt, daß im Verlauf des Abkühlvorgangs beliebig viele Haltezeiten mit isothermen Wärmebehandlungen eingelegt werden können. Auch ist es denkbar, die Rohkörper im Ofen während des Abkühlvorgangs zwischendurch aufzuheizen.

Schließlich sei angemerkt, daß die vorteilhaften Eigenschaften nicht auf Dauermagnete mit den Komponenten Nd, Fe und B beschränkt sind. Beispielsweise kann Nd teilweise durch Dy ersetzt werden, um die Koerzitivfeldstärke auf einen gewünschten Wert einzustellen. Nd und Dy können ferner durch Pr und Tb ersetzt werden, ohne daß sich die magnetischen Eigenschaften des fertigen Dauermagneten verschlechtern.

Tabelle 1

Legierung	SE	Nd	Dy	Pr	Fe	B	Al	Ga	Co	Cu	O	C	N	TM/B
A1	32,45	23,15	9,15	0,15	Rest	0,90	0,15	0,24	2,63	0,26	0,27	0,042	0,02	73,68
A2	32,85	22,8	9,51	0,51	Rest	0,90	0,16	0,23	2,72	0,21	0,32	0,033	0,02	73,19

Tabelle 2

Legierung	SE	Nd	Dy	Fe	B	Al	Ga	Co	Cu	O	C	N	TM/B	H _{cj} (150°C) (kOe)	Abkühlung
A3	32	23	9	Rest	0,90	0,2	0,3	3	0,2	0,3	0,05	0,02	73,87	15	langsam
A4	32	23	9	Rest	0,9	0,2	0,3	3	0,2	0,3	0,04	0,02	73,91	13	schnell
B1	32	23	9	Rest	1,00	0,2	0,3	3	0,2	0,3	0,04	0,02	66,46	10	langsam

Patentansprüche

1. Legierung mit einem Gewichtsanteil [SE] an Seltenen Erden einschließlich Yttrium von 27 bis 35 Gew.-%, mit einem Bor-Gehalt [B] von 0,6 bis 1,5 Gew.-%, mit einem Gewichtsanteil von in der Summe mindestens 0,1 Gew.-% von wenigstens zwei Elementen aus der Gruppe Al, Cu, Ga, Bi, Sn, Zn, Nb und Si, sowie mit Gewichtsanteilen [O], [C], [N], [S] und [P] von in der Summe höchstens 5 Gew.-% aus der Gruppe der Elemente O, C, N, S und P und mit

Gewichtsanteilen aus der Gruppe der Elemente Fe, Co und Ni als Rest sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der fertigen Legierung die Beziehung gilt:

$(100 \text{ Gew.}\% - [\text{SE}] - [\text{B}] - [\text{O}] - [\text{C}] - [\text{N}] - [\text{S}] - [\text{P}]) / [\text{B}] > 72,3.$

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beziehung gilt:

$(100 \text{ Gew.}\% - [\text{SE}] - [\text{B}] - [\text{O}] - [\text{C}] - [\text{N}] - [\text{S}] - [\text{P}]) / [\text{B}] < 85.$

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil [SE] an Seltenen Erden zwischen 29 und 30 Gew.-% liegt.

4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil [B] an Bor zwischen 0,85 und 0,97 Gew.-% liegt.

5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente O, C, N, S und P in der Summe mit einem gemeinsamen Gewichtsanteil $< 5 \text{ Gew.}\%$ vorhanden sind.

6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der herstellungsbedingten Verunreinigungen $< 0,3 \text{ Gew.}\%$ beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Dauermagneten aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit folgenden Verfahrensschritten:

- Erstellen eines Rohlings auf pulvermetallurgischem Wege,
- Wärmebehandeln des Rohlings,

dadurch gekennzeichnet,

daß Abkühlvorgänge oberhalb einer Temperatur von 500°C mit einer Abkühlrate $\leq 15 \text{ K/min}$ durchgeführt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling bei einer Temperatur zwischen 450 und 550°C für zwei bis drei Stunden einer isothermen Wärmebehandlung unterzogen wird.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG 1

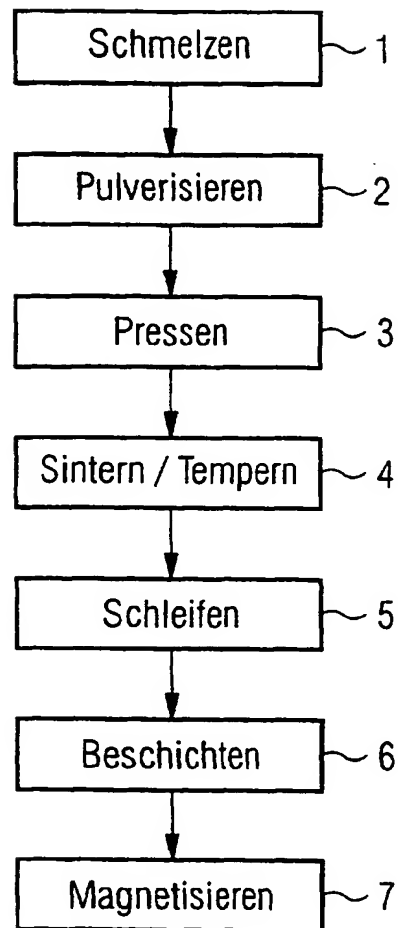


FIG 2

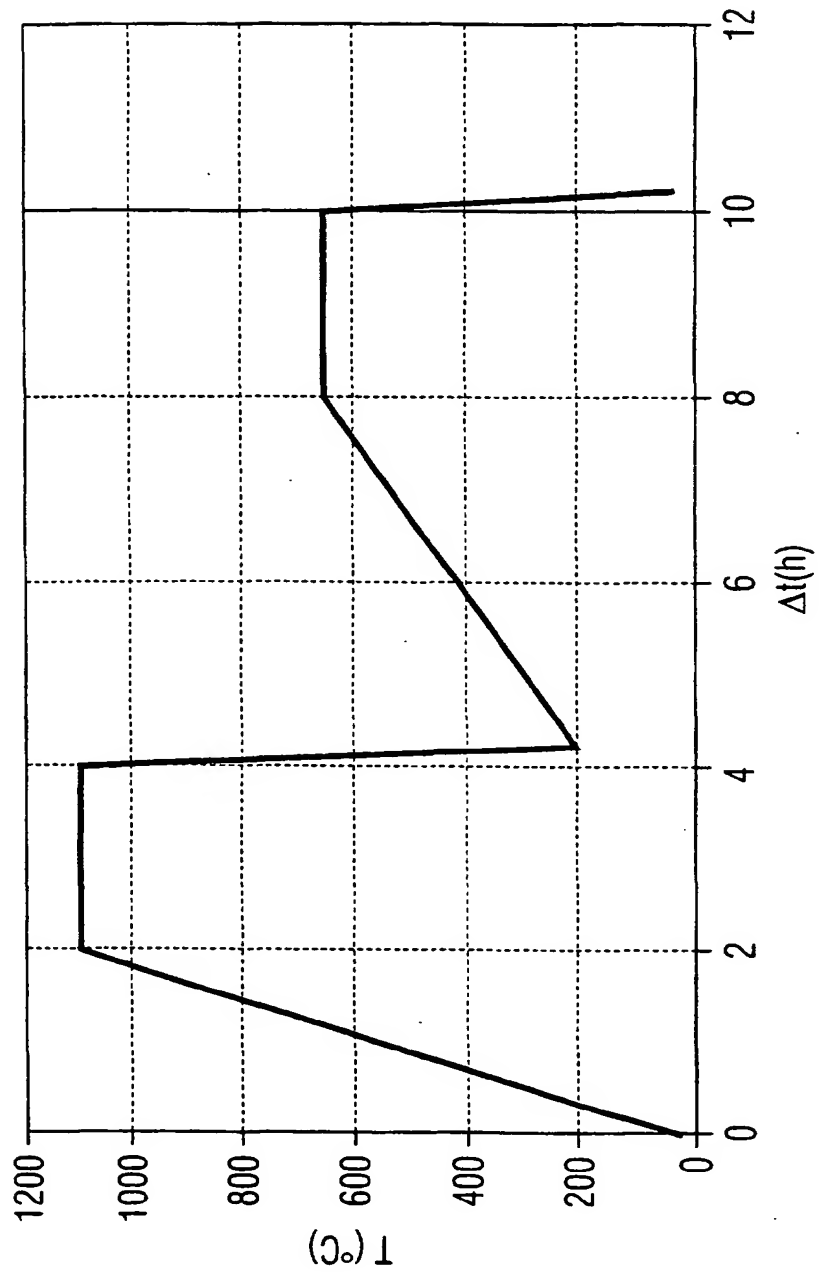


FIG 3

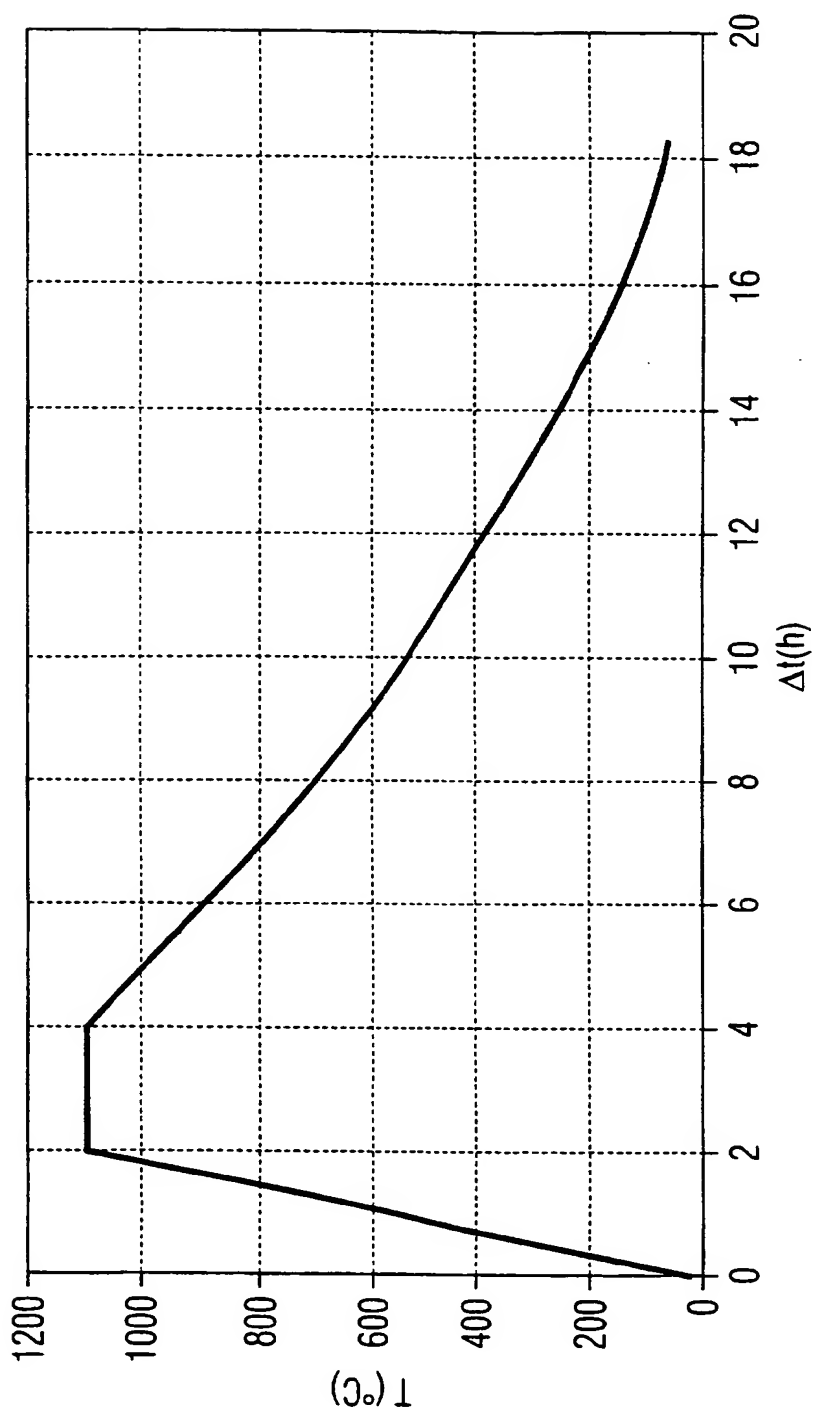


FIG 4

